(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 808 333 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37

(21) Anmeldenummer: **96900524.8**

(22) Anmeldetag: **19.01.1996**

(51) Int Cl.[6]: **C08F 2/24**, C09D 157/00

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE96/00067

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/24619 (15.08.1996 Gazette 1996/37)

(54) **MIKROGEL**

MICROGEL

MICROGEL

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
LT LV SI

(30) Priorität: **07.02.1995 DE 19504015**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.1997 Patentblatt 1997/48

(73) Patentinhaber: **BOLLIG & KEMPER KG**
50827 Köln (DE)

(72) Erfinder:
- **HILLE, Hans-Dieter**
 D-51467 Bergisch Gladbach (DE)
- **NEIS, Stephan**
 D-50259 Pulheim (DE)
- **MÜLLER, Horst**
 D-51069 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Schmitz, Diethelm**
Neue Poststrasse 4-8
53721 Siegburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-93/00376
GB-A- 2 159 161
US-A- 4 090 991

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 808 333 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Mikrogele, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung.

Mikrogele sind vernetzte Polymermikroteilchen in einem flüssigen Medium mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,01 und 10 µm, die durch Emulsionspolymerisation von Vinylmonomeren mit Divinylmonomeren in Gegenwart von Emulgatoren erhalten werden. Solche Mikrogele auf Wasserbasis werden als Rheologiehilfsmittel oder als Hilfsmittel zur Ausbildung eines guten Metalleffekts in der Automobilindustrie verwendet.

Ein wesentlicher Nachteil dieser so erhaltenen Mikrogele besteht in dem Verbleib des Emulgators im fertigen Mikrogel, da letzteres, beispielsweise aufgrund der im Emulgator vorhandenen schwefelhaltigen Gruppierungen (Sulfonsäuregruppen), so für eine Vielzahl von Anwendungen nur mit erheblichen Nachteilen eingesetzt werden kann. So haben solche Mikrogele aufgrund des in ihnen enthaltenen Emulgators nachteilige Eigenschaften, beispielsweise im Hinblick auf deren Verwendung in Wasserbasislacken in der Automobilindustrie, insbesondere hinsichtlich der Wasserlagerung und Schwitzwasserbeständigkeit.

Durch Emulsionspolymerisation erhältliche Mikrogele können aber auch durch Umarbeitung in konventionellen Lacken, d.h. auf Lösemittelbasis, Verwendung finden. Hierzu ist es notwendig, das wäßrige Mikrogel in eine lösemittelhaltige Form zu überführen.

Dies geschieht mittels des industriell häufig eingesetzten Koagulationsverfahrens, wie es beispielsweise in der WO-91/00895 und der EP-A-029 637 beschrieben ist. Hierzu wird der wäßrigen Mikrogeldispersion n-Butanol zugesetzt, wodurch eine Koagulation des Mikrogels hervorgerufen wird. Danach wird die untere, n-Butanol, Wasser und Teile des Emulgators enthaltende Phase abgetrennt und die obere, das Mikrogel, n-Butanol und Restwasser enthaltende Phase durch Zugabe eines Lösemittels und/oder einer Trägerharzlösung unter Vakuum azeotrop vom Restwasser befreit. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Koagulation, und damit die Abtrennung des Wassers, nicht oder nur schlecht stattfindet, wenn der Festkörpergehalt der wäßrigen Mikrogeldispersion oberhalb 20 Gew.-% liegt. Dadurch fallen größere Mengen n-Butanol gesättigten Wassers an, die mit erheblichem Aufwand fachgerecht entsorgt werden müssen. Daneben verbleiben nicht unerhebliche Mengen an Emulgator in dem in lösemittelhaltiger Phase vorliegendem Mikrogel, was wiederum die oben genannten Nachteile mit sich bringt.

Aufgabe der Erfindung ist es, einerseits ein Mikrogel und andererseits ein Verfahren bereitzustellen, das die oben angegebenen Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein emulgatorfreies Mikrogel hergestellt wird, in dem man in wäßriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters polymerisiert.

Der Polyester, der keine schwefelhaltigen Gruppen enthält, fungiert hierbei als Trägerharz und, beispielsweise hinsichtlich der Verwendung des fertigen Mikrogels in einem Basislack für die Automobilindustrie, als Bindemittel. Folglich enthält das erfindungsgemäße Mikrogel keine die spätere Verwendung nachteilig beeinflussenden Komponenten (Emulgatoren).

Unter einer ethylenisch mono-, di- oder multifunktionellen Verbindung versteht man hier alle Verbindungen, die eine, zwei bzw. mehrere vinylische und/oder allylische Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung(en) aufweisen.

In der vorliegenden Erfindung werden als ethylenisch monofunktionelle Verbindung Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)-acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hydroxyhexyl(meth)acrylat sowie deren Isomere: vinylische Aromaten, wie z.B. Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin; Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Vinylester von synthetischen Fettsäuren, wie z.B. VeoVa® 9, VeoVa® 10 der Fa. Shell-Chemie; und/oder Glycidylverbindungen, wie z.B. Allylglycidylether, Glycidyl(meth)acrylat verstanden.

Unter dem Begriff "(Meth)acryl" werden hier und im folgenden sowohl Derivate der Acryl- als auch der Methacrylsäure verstanden.

Styrol, Butylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Hydroxypropylmethacrylat sind bevorzugte vinylische Verbindungen.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden als ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Di- oder Tri(meth)acrylate von polyfunktionellen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykol(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat; und/ oder Allyl(meth)acrylat verstanden.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Polyester ist ein Polykondensationsprodukt aus mindestens einem Polyol und einer Polycarbonsäure, Hydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure.

Gemäß einer besonderen Form der Erfindung wird das Polyol aus der Gruppe von 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN), perhydriertem Bisphenol-A, Trimethylolpropan, Trimethylolpropan und/oder Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt.

In einer bevorzugten Erfindungsform wird die Polycarbonsäure, Hydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure oder

Polyhydroxypolycarbonsäure aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Trimellithsäure, Dimethylolpropionsäure und deren möglichen Anhydride; und/oder dimeren Fettsäuren wie z.B. Pripol® 1009 der Firma UNICHEMA ausgewählt.

Dieser Polyester kann ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 10.000, vorzugsweise 700 bis 5.000, insbesondere von 750 bis 2.000 (g/mol); eine Säurezahl zwischen 10 und 250, vorzugsweise zwischen 25 und 200, insbesondere zwischen 15 und 180 (mg KOH/g Harz); und eine OH-Zahl von 20 bis 250, vorzugsweise von 30 bis 200 (mg KOH/g Harz), aufweisen.

Der Polyester enthält keine schwefelhaltigen Gruppierungen und ist nach den bekannten Methoden in eine wasserverdünnbare Form zu überführen.

In einer bevorzugten Ausführungsform trägt der Polyesters mindestens zwei Carboxylgruppen pro Molekül.

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Mikrogel kann insbesondere für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bervorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in wäßrigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen. Die erfindungsgemäßen Mikrogele verleihen diesen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben, wie z.B. gemäß FORD-Spezifikation Haftungsprüfung nach BI 106-02 und Steinschlagprüfung nach BI 157-04, zeigen.

So können die erfindungsgemäßen Mikrogele ebenso gut für die Herstellung von wäßrigen Klarlacken, Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Um zu Mikrogelen in nicht-wäßriger Phase zu gelangen, muß den erfindungsgemäßen, in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogelen, entsprechend einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, das Wasser entzogen werden. Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen.

Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Mikrogel in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung wird das in wäßriger Phase vorliegende Mikrogel in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wäßrige Mikrogeldispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so daß nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion eingesetzt werden.

Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, daß das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischen Phase vorliegenden Mikrogele zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, daß die wäßrige Mikrogeldispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken des Mikrogels an der Wand des Reaktors.

Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Mikrogel kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.
Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

Dieses in organischer Phase vorliegende erfindungsgemäße Mikrogel verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalliceffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdekkung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.
Die erfindungsgemäßen Mikrogele können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Desweiteren werden in der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrogele beansprucht.
Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogels besteht darin, daß in wäßriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters polymerisiert wird.
Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines in organischen Lösemitteln vorliegenden Mikrogels zeichnet sich dadurch aus, daß es folgende Verfahrensschritte enthält:

- Herstellung eines in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogels nach dem oben genannten Verfahren.
- azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedenden Lösemittel und unter vermindertem Druck,
- Wiederverwendung des abgetrennten Schleppmittels und des Wassers.

Diese erfindungsgemäßen Verfahren zeichnen sich insbesondere durch hohe Wirtschaftlichkeit und hohe Umweltverträglichkeit aus.

BEISPIEL 1 (Vergleichsbeispiel)

Mikrogelherstellung mit Emulgator gemäß EP-A-029 637

a) Herstellung einer wäßrigen Mikrogeldispersion:

In einem thermostatisierten Doppelwandgefäß werden 1935 g deionisiertes Wasser und als Emulgator 22,8 g Aerosol 501 (Cyanamid) bei 82 °C vorgelegt. Unter Rühren wird eine gerührte Präemulsion aus 674 g deionisiertem Wasser, 33,3 g Aerosol 501, 400 g Hexandioldiacrylat, 80 g Hydroxypropylmethacrylat und 319 g Methylmethacrylat innerhalb von 3 Stunden zugegeben.
Parallel läßt man innerhalb von 4 Stunden eine Initiatorlösung aus 9,5 g Ammoniumperoxodisulfat und 328 g deionisiertem Wasser zutropfen. Nach erfolgter Reaktion erhält man eine wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 %.

b) Herstellung einer nichtwäßrigen Mikrogeldispersion durch Koagulation:

736 g der unter a) hergestellten Mikrogeldispersion werden unter Rühren mit 228 g n-Butanol versetzt. Nach 4 Stunden haben sich 2 Phasen gebildet, von denen die untere Phase, bestehend aus 640 g mit n-Butanol gesättigten Wassers, abgelassen wird. Der das Mikrogel enthaltende Überstand wird mit 82 g Trägerharz in Form eines verzweigten Polyester, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan und Adipinsäure (Molverhältnis 7:2:8), mit einer Säurezahl von 18, 50 % in Butylacetat und 290 g Butylacetat versetzt. Unter Vakuum wird bei 70 °C das Restwasser, das restliche Butanol und Butylacetat azeotrop entfernt. Man erhält eine nicht-wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 49 % und einem Wassergehalt nach Karl-Fischer-Titration von 0,08 %.

c) Herstellung eines wäßrigen Metallic-Basislackes unter Verwendung des Mikrogels aus Beispiel 1a:

600 g der unter 1a hergestellten wäßrigen Mikrogeldispersion werden mit DMEA auf einen pH-Wert von 8,00 eingestellt, anschließend mit einer Mischung aus 30 g des unter Beispiel 3a hergestellten Polyesters, 6 g DMEA und 114 g vollentsalztem Wasser, einer Mischung aus 35 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 55 g vollentsalztem Wasser, 19 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 6 g Dimethylethanolamin, 48 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze, vorher angeteigt in 46 g Butylglykol und 21 g n-Butanol und 310 g deionisiertem Wasser, zu einem Lack verarbeitet.
Der so erhaltene Wasserbasislack besitzt eine Spritzviskosität von 45 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN

53211, 23 °C), einen Festkörpergehalt von 16 % und einen pH-Wert von 8,00.

d) Herstellung eines lösemittelhaltigen Effekt-Basislackes unter Verwendung des Mikrogels aus Beispiel 1b)

97 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7:2:5:3) mit einer Säurezahl von 19, 50 % in Butylacetat, 51 Gew.-Teile einer 30 %-igen Lösung von Celluloseacetobutyrat (CAB 321-01) in Butylacetat und 33,3 Gew.-Teile einer 15 %-igen Lösung aus Celluloseacetobutyrat (CAB 381-2) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60 %-Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 18,6 Gew.-Teile eines 97 %-igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, einer Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol und 15 Gew.-Teilen Butylacetat; 71 Gew.-Teilen einer handelsüblichen 8 %-igen Wachs-Dispersion sowie 7 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin®, 100 Gew.-Teilen Butylacetat, 32 Gew.-Teilen der nicht-wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 1b) und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörper von 19 Gew.-% und wird durch Spritzapplikation auf handelsübliche Stahlbleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller geprimert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm aufgebracht und nach 3 Minuten Ablüftzeit anschließend mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack (aus DE-OS 39 19 028, Vergleichsbeispiel 1b) mit einer Trockenfilmdicke von 40 µm bis 45 µm versehen und 25 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

BEISPIEL 2

a) Herstellung eines Polyesters:

In einem 2 Liter-4-Halskolben mit Rührer, Füllkörperkolonne und Thermoelement werden 142 g 1,6-Hexandiol, 42 g Neopentylglykol, 322 g Dimethylolpropionsäure, 409 g Adipinsäure und 59 g Phthalsäureanhydrid bei 130 °C aufgeschmolzen und durch stufenweise Steigerung der Temperatur von 130 °C bis 200 °C innerhalb von 6 Stunden bis zum Erreichen einer Säurezahl von 156 polykondensiert. Der so erhaltene Polyester besitzt ein mittleres Molgewicht von 1081, eine Säurezahl von 156 und eine OH-Zahl (mg KOH/g Harz) von 104.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion:

605 g deionisiertes Wasser, 253 g des unter a) hergestellten Polyesters und 51 g Dimethylethanolamin werden mit einer Monomerenmischung bestehend aus 379 g Butylacrylat, 163 g Methylmethacrylat, 89 g Styrol, 38 g Hydroxypropylmethacrylat und 29 g Allylmethacrylat gemischt und in eine rührbare Dosierungsvorrichtung gegeben. Innerhalb von 3 Stunden tropft man diese Mischung unter Rühren in ein auf 82 thermostatisiertes Doppelwandgefäß, in dem 600 g deionisiertes Wasser vorgelegt wurden. Parallel tropft man aus einem Tropftrichter innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 2 g Ammoniumperoxodisulfat in 250 g deionisiertem Wasser als Initiator hinzu. Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 %.

c) Herstellung einer erfindungsgemäßen nicht-wäßrigen Mikrogeldispersion:

392 g Butylacetat und 240 g Butylglykolacetat werden in einem beheizbaren Doppelwandgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Wasserabscheider, Intensivkühler und Tropftrichter, vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Unter vermindertem Druck (500 mPa) werden innerhalb von 4 Stunden 368 g der unter b) hergestellten wäßrigen Mikrogeldispersion zugetropft. Dabei destilliert kontinuierlich ein Azeotrop aus Butylacetat und Wasser über. Nach erfolgter Zudosierung erhält man eine nicht-wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 19 % sowie 221 g Wasser aus dem Wasserabscheider. Der Wassergehalt der Dispersion beträgt nach Bestimmung durch Karl-Fischer-Titration 0.06 %.

d) Herstellung eines lösemittelhaltigen Effekt-Basislackes unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mikrogels aus Beispiel 2c) 98 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7:2:5:3) mit einer Säurezahl von 19, 50 % in Butylacetat, 51 Gew.-Teile einer 30 %-igen Lösung von Celluloseacetobutyrat (CAB 321-0,1) in Butylacetat und 33,3 Gew.-Teile einer 15 %-igen Lösung aus Celluloseacetobutyrat (CAB 381-2) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60 %-igen Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 18,6 Gew.-Teile eines 97 %-igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, eine Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol und 15 Gew.-Teilen Butylacetat; 71 Gew.-Teilen einer handelsüblichen 8 %-igen Wachs-Dispersion sowie 7 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin®, 100 Gew.-Teilen Butylacetat, 82 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen nicht-wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 2c) und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet. Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörper von 19 Gew.-% und wird durch Spritzapplikation

auf handelsübliche Stahlbleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller geprimert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm aufgebracht und nach 3 Minuten Ablüftzeit anschließend mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack (aus DE-OS 39 19 028, Vergleichsbeispiel 1b) mit einer Trockenfilmdicke von 40 µm bis 45 µm versehen und 25 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

BEISPIEL 3:

a) Herstellung eines Polyesters:

In einem 21 Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 104 g Trimethylolpropanmonoallylether, 448 g Pripol® 1009 (Handelsprodukt der Firma UNICHEMA), 322 g Dimethylolpropionsäure und 308 g Hexahydrophthalsäureanhydrid eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 200 °C. Bei einer Säurezahl von 121 wird abgekühlt.
Man erhält einen Polyester mit einem berechneten mittleren Molekulargewicht von 5590 und einer Hydroxylzahl von 20.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion:

In einem 41 Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und 2 Zulaufgefäßen werden 1050 g entionisiertes Wasser eingewogen. In dem einen der beiden Zulaufgefäße wird eine Preemulsion, bestehend aus 750 g entionisiertem Wasser, 20 g Dimethylethanolamin, 103 g erwärmtem Polyester aus Beispiel 3a, 183 g Butylacrylat, 91 g Methylmethacrylat, 36 g Styrol, 19 g Hydroxypropylmethacrylat und 83 g Allylmethacrylat eingewogen und gemischt. In dem anderen Zulaufgefäß wird die Initiatorlösung bestehend aus 1,2 g Ammoniumperoxodisulfat und 240 g entionisiertem Wasser eingewogen und gemischt. Nachdem der Reaktionsgefäßinhalt auf 82 °C aufgeheizt wurde, werden 10 % der Preemulsion und 10 % der Initiatorlösung nacheinander zugegeben. Nach der exothermen Reaktion werden die restlichen 90 % der Preemulsion innerhalb von 3 Stunden und die restlichen 90 % der Initiatorlösung gleichzeitig innerhalb von 3,5 Stunden zugegeben. Die Polymerisationstemperatur wird bei 83 °C gehalten. Nach Beendigung der Zuläufe wird noch 1,5 Stunden bei 85 °C gerührt.
Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 21 % und einem pH-Wert von 7,40. Das Polymere hat eine Säurezahl von 24 und eine Hydroxylzahl von 18.

c) Herstellung eines wäßrigen Metallicbasislackes

775 g der wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 3b, eine Mischung aus 38 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 60 g vollentsalztem Wasser, 21 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 6 g Dimethylethanolamin, 52 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze vorher angeteigt in 50 g Butylglykol und 23 g n-Butanol und 430 g entionisiertes Wasser werden zu einem Lack verarbeitet.
Der so erhaltene Wasserbasislack besitzt eines Spritzviskosität von 45 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C). einen Festkörperanteil von 16 % und einen pH-Wert von 8,00.

BEISPIEL 4:

a) Herstellung eines Polyesters:

In einem 21 Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 26 g Neopentylglykol, 560 g Pripol® 1009, 335 g Dimethylolpropionsäure und 154 g Hexahydrophthalsäureanhydrid eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 190 °C. Bei einer Säurezahl von 124 wird abgekühlt.
Man erhält einen Polyester mit einem berechneten mittleren Molekulargewicht von 2030 und einer Hydroxylzahl von 69.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und 2 Zulaufgefäßen werden 1300 g entionisiertes Wasser eingewogen. In dem einen der beiden Zulaufgefäße wird eine Preemulsion bestehend aus 875 g entionisiertem Wasser, 51 g Dimethylethanolamin, 258 g Polyester aus Beispiel 4a, 199 g Butylacrylat, 99 g Methylmethacrylat. 40 g Styrol. 358 g Hydroxypropylmethacrylat und 77 g Allylmethacrylat eingewogen und gemischt. In dem anderen Zulaufgefäß wird die Initiatorlösung bestehend aus 2.4 g Ammoniumperoxodisulfat und 220 g entionisiertem Wasser eingewogen und gemischt.
Ansonsten wird so verfahren wie in der Herstellung der wäßrigen Mikrogeldispersion 3b.
Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 % und einem pH-Wert von 7,35. Das Polymere hat eine Säurezahl von 31 und eine Hydroxylzahl von 152.

c) Herstellung eines wäßrigen Metallicbasislackes:

383 g der wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 4b, eine Mischung aus 22 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 80 g vollentsalztem Wasser, 14 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 5 g Dimethylethanolamin, 36 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze vorher angeteigt in 35 g Butylglykol und 16 g n-Butanol und 390 g entionisiertes Wasser werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Wasserbasislack besitzt eine Spritzviskosität von 45 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörperanteil von 16 % und einen pH-Wert von 8,20.

BEISPIEL 5:

a) Herstellung eines ungesättigten Polyesters:

In einem 2 Liter-4-Halskolben mit Rührer, Füllkörperkolonne und Thermoelement werden 348 g Trimethylolpropanmonoallylether, 584 g Adipinsäure und 402 g Dimethylolpropionsäure bei 130°C aufgeschmolzen und durch stufenweise Steigerung der Temperatur von 130 °C bis 200 °C innerhalb von 4 Stunden bis zum Erreichen einer Säurezahl von 141 polykondensiert. Der so erhaltene Polyester besitzt ein mittleres Molgewicht von 1190, eine Säurezahl von 141 und eine OH-Zahl von 94.

b) Herstellung einer wäßrigen Mikrogeldispersion

624 g entionisiertes Wasser, 228 g des unter 5a hergestellten Polyesters und 55,7 g Dimethylethanolamin werden mit einer Monomerenmischung bestehend aus 307 g Butylmethacrylat, 235 g Styrol, 66 g Butylacrylat, 54 g Hydroxypropylmethacrylat und 38 g Allylmethacrylat gemischt und in eine rührbare Dosierungsvorrichtung gegeben. Innerhalb von 3 Stunden tropft man diese Mischung unter Rühren in ein auf 82 thermostatisiertes Doppelwandgefäß, in dem 650 g entionisiertes Wasser vorgelegt wurden. Parallel tropft man aus einem Tropftrichter innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 2 g Ammoniumperoxodisulfat in 360 g entionisiertem Wasser als Initiator hinzu. Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 %. Die Säurezahl beträgt 35.

c) Herstellung einer nichtwäßrigen Mikrogeldispersion

1100 g Butylacetat und 400 g Butylglykolacetat werden in einem beheizbaren Doppelwandgefäß ausgerüstet mit Rührer, Wasserabscheider, Intensivkühler und Tropftrichter vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Unter vermindertem Druck (500 mPa) wird innerhalb von 4 Stunden 1000 g der unter (b) hergestellten wäßrigen Mikrogeldispersion zugetropft. Dabei destilliert kontinuierlich ein Azeotrop aus Butylacetat und Wasser über. Nach beendeter Zudosierung erhält man eine nichtwäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 23 % sowie 740 g Wasser und 300 g Butylacetat aus dem Wasserabscheider. Der Wassergehalt der Dispersion beträgt nach Bestimmung durch Karl-Fischer-Titration 0,09 %.

d) Herstellung eines lösemittelhaltigen Metallicbasislackes:

98 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7 : 2 : 5 : 3) mit einer Säurezahl von 19, 50%ig in Butylacetat, 51 Gew.-Teile einer 30%igen Lösung von Celluloseacetobutyrat (CAB 321-0,1) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60%igen Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 18,6 Gew.-Teile eines 97%igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, eine Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin®, 86 Gew.-Teilen Butylacetat, 68 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen nicht-wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 5c und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm Düse nach DIN 53211, 23 °C) und einen Festkörpergehalt von 19 Gew.-%.

Anwendung; Prüfung der Wasserlagerung und des Steinschlags gemäß Prüfnormen der Automobilindustrie

Die Basislacke aus den Beispielen 1 bis 5 werden durch Spritzapplikation auf handelsübliche Stahlbleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller geprimert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm in einer klimatisierten Spritzkabine aufgebracht und nach 5 Minuten Ablüftzeit abschließend mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack mit einer Trockenfilmdicke von 40 bis 45 µm versehen und 25 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

Das Vergleichsbeispiel 1.c zeigt keinen Metalliceffekt. Bei allen anderen Beispielen erhält man eine gleichmäßige wolkenfreie und hochglänzende Lackschicht mit einem brillianten Metalliceffekt.

Die Wasserlagerung wurde gemäß der FORD-Spezifikation BI 104-1: 240 Stunden bei 32 °C; Benotung m 0 bis m 5 für die Blasenhäufigkeit; g 0 bis g 5 für die Größe der Blasen bestimmt

Die Beurteilung des Verhaltens gegenüber Steinschlag erfolgte nach der FORD-Spezifikation BI 157-4; Vergleich nach Schadensbildern; Rating 0 bis 7).

Die Ergebnisse der Tests sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle

Beispiel	Wasserlagerung				Steinschlagverhalten	
	m	g	Befund	Bewertung	Rating	Bewertung
1c (Vergleich, wäßrig)	2-3	2	Strukturbildung	n.i.O.	R2	i.O.
1d (Vergleich, konventionell)	2-3	2	Strukturbildung	n.i.O.	R2	i.O.
2d	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.
3c	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.
4c	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.
5d	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.

Patentansprüche

1. Mikrogel, erhältlich durch Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der vinylischen Verbindungen, Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, Hydroxyalkyl-(meth)acrylaten und Vinylacetat, und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung, augewählt aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen, in Gegenwart eines Polykondensationsproduktes ohne schwefelhaltige Gruppen einer Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure mit einem Polyol.

2. Mikrogel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vinylische Verbindung Styrol, Butylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Hydroxypropylmethacrylat ist.

3. Mikrogel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Allyl(meth)acrylat, Hexandioldiacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat und/oder Trimethylolpropantriacrylat ist.

4. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und Polyhydroxypolycarbonsäure aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Trimellithsäure, Dimethylolpropionsäure oder deren möglichen Anhydriden, und dimeren Fettsäuren ausgewählt ist.

5. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol aus der Gruppe von 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN), perhydriertem Bisphenol-A, Trimethylolpropan und Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt ist.

6. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein mittleres Molgewicht von 500 bis 10.000, vorzugsweise von 700 bis 5.000, insbesondere von 750 bis 2.000; eine Säurezahl zwischen 10 und 250, vorzugsweise zwischen 25 und 200, insbesondere zwischen 50 und 180; und eine OH-Zahl von 20 bis 250, vorzugsweise von 30 bis 200, hat.

7. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Polyestermolekül mindestens 2 Carboxylgruppen trägt.

8. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich in eine wasserfreie Form überführt wird.

9. Mikrogel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Wasserentzug, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, in eine wasserfreie Form überführt wird.

10. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in eine flüssige organische Phase überführt wird.

11. Mikrogel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es durch azeotrope Destillation, insbesondere durch kontinuierliche azeotrope Destillation, in eine organische Phase überführt wird.

12. Mikrogel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedender Lösemittel, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, durchgeführt wird.

13. Mikrogel nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleppmittel Butylacetat, Xylol, Pentanol, Hexanol, Ethylhexanol, Butylacetat, Methylisobutylketon oder Methylamylketon ist.

14. Mikrogel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das hochsiedende Lösemittel Butylglykolacetat oder Butyldiglykolacetat ist.

15. Verfahren zur Herstellung eines in wässriger Phase vorliegenden Mikrogels nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, daß in wäßriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der vinylischen Verbindungen, Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und Vinylacetat, und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung, augewählt aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen, in Gegenwart eines Polykondensationsproduktes einer Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure mit einem Polyol polymerisiert wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines in organischen Lösemitteln vorliegenden Mikrogels nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Verfahrensschritte enthält:

- Herstellung eines in wässriger Phase vorliegenden Mikrogels nach Anspruch 15,
- azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedender Lösemittel und unter vermindertem Druck,
- Wiederverwendung des abgetrennten Schleppmittels und des Wassers.

17. Verwendung eines Mikrogels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für wässrige oder lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen.

18. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 17 für wässrige oder lösemittelhaltige Basislacke, Effektbasislacke oder Klarlacke in der Automobilindustrie.

Claims

1. A microgel obtained by polymerization in an aqueous phase of a monomer blend comprising at least one ethylenic monofunctional compound, selected from the group consisting of vinylic compounds, alkyl esters of acrylic or methacrylic acid, hydroxyalkyl (meth)acrylates and vinyl acetat and at least one ethylenic di- or multifunctional compound, selected from the group consisting of diacrylates, triacrylates and/or (meth)acrylic acid esters of polyfunctional alcohols, in the presence of a polycondensation product of a polycarboxylic acid, polyhydroxy carboxylic acid, hydroxypolycarboxylic acid and/or polyhydroxypolycarboxylic acid with a polyol, wherein said polycondensation product has no sulfur containing group.

2. A microgel of claim 1, characterized in that the vinylic compound is styrene, butyl acrylate, methyl methacrylate and/or hydroxypropyl methacrylate.

3. A microgel of claim 1 or 2, characterized in that the ethylenic di- or multifunctional compound is allyl (meth)acrylate, hexandiol diacrylate, ethylene glycol diacrylate, butanediol diacrylate, and/or trimethylolpropane triacrylate.

4. A microgel of any of the preceding claims, characterized in that the polycarboxylic acid, polyhydroxycarboxylic acid, hydroxypolycarboxylic acid and polyhydroxypolycarboxylic acid are selected from the group consisting of adipic acid, phthalic acid, isophthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid, trimellithic acid, dimethylolpropionic acid or their possible anhydrides and dimeric fatty acids.

5. A microgel of any of the previous claims, characterized in that the polyol is selected from the group consisting of 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1,4-dimethylolcyclohexane, hydroxypivalic acid neopentyl glycol ester (HPN), perhydrogenated bisphenol-A, trimethylolpropane and trimethylolpropane monoallyl ether.

6. A microgel of any of the preceding claims, characterized in that the polyester has an average molecular weight of from 500 to 10,000, preferably from 700 to 5,000, in particular from 750 to 2,000; an acid number of from 10 to 250, preferably from 25 to 200, in particular from 50 to 180; and a OH number of from 20 to 250, preferably from 30 to 200.

7. A microgel of any of the preceding claims, characterized in that each polyester molecule exhibits at least 2 carboxylic groups.

8. A microgel of any of the preceding claims, characterized in that it is additionally converted into an anhydrous form.

9. A microgel of claim 8, characterized in that it is converted into an anhydrous form by dehydration, for example, by spray drying, freeze drying or vaporization, if desired, under reduced pressure.

10. A microgel of any of the preceding claims, characterized in that it is converted into a liquid organic phase.

11. A microgel of claim 10, characterized in that it is converted into an organic phase by azeotropic distillation, in particular by continuous azeotropic distillation.

12. A microgel of claim 11, characterized in that the azeotropic distillation is conducted with an entrainer in the presence of one or a plurality of high boiling solvents, if desired, under reduced pressure.

13. A microgel of claim 11 or 12, characterized in that the entrainer is butyl acetate, xylene, pentanol, hexanol, ethylhexanol, butyl acetate, methylisobutyl ketone or methylamyl ketone.

14. A microgel of claim 12 or 13, characterized in that the high boiling solvent is butyl glycol acetate or butyl diglycol acetate.

15. A method of manufacturing a microgel present in an aqueous phase of any of claims 1 to 7, characterized by polymerizing in aqueous phase a monomer blend comprising at least one ethylenic monofunctional compound, selected from the group consisting of vinylic compounds, alkyl esters of acrylic or methacrylic acid, hydroxyalkyl (meth)acrylates and vinyl acetate; and at least one ethylenic di- or multifunctional compound, selected from the group consisting of diacrylates, triacrylates and/or (meth)acrylic acid esters of polyfunctional alcohols, in the presence of a polycondensation product of a polycarboxylic acid, polyhydroxycarboxylic acid, hydroxypolycarboxylic acid and/or polyhydroxypolycarboxylic acid with a polyol.

16. A method of manufacturing a microgel present in organic solvents of any of claims 8 to 14, characterized by the following process steps:

- preparation of a microgel present in an aqueous phase according to claim 15,
- azeotropic distillation with a carrier, if desired, in the presence of one or a plurality of high boiling solvents and under reduced pressure,
- recycling the separated carrier and the water.

17. The use of a microgel of any of claims 1 to 7 for water-borne or solvent-containing coating compositions.

18. The use of a microgel of claim 17, for water-borne or solvent-containing basecoats, effect basecoats or clearcoats in the motorcar industry.

Revendications

1. Microgel pouvant être obtenu par polymérisation en phase aqueuse d'un mélange monomère à base d'au moins un composé monofonctionnel éthylénique choisi parmi le groupe formé par les composés vinyliques, les esters alkyliques de l'acide acrylique ou méthacrylique, les (méth)acrylates hydroxyalkyliques et l'acétate vinylique, et d'au moins un composé difonctionnel ou multifonctionnel éthylénique choisi parmi le groupe formé par les diacrylates, triacrylates et/ou les esters de l'acide (méth)acrylique des alcools polyfonctionnels, en présence d'un produit de polycondensation sans groupes sulfuriques d'un acide polycarbonique, d'un acide polyhydroxycarbonique, d'un acide hydroxypolycarbonique et/ou d'un acide polyhydroxy-polycarbonique avec un polyol.

2. Microgel selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé vinylique est le styrène, l'acrylate butylique, le méthacrylate méthylique et/ou le méthacrylate d'hydroxypropyle.

3. Microgel selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé difonctionnel ou multifonctionnel éthylénique est le (méth)acrylate allylique, le diacrylate d'hexanediol, le diacrylate d'éthylène-glycol, le diacrylate de butane diol et/ou le triacrylate triméthylol de propane.

4. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide polycarbonique, l'acide polyhydroxycarbonique, l'acide hydroxypolycarbonique et l'acide polyhydroxy-polycarbonique sont choisis parmi le

groupe formé par l'acide adipique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide hexahydrophtalique, l'acide tétrahydrophtalique, l'acide trimellitique, l'acide diméthylol-propionique ou de leurs anhydrides potentiels et des acides adipiques dimères.

5. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi le groupe formé par l'hexanediol-1,6, le néopentylglycol, le cyclohexanediméthylol-1,4, l'ester néopentylglycol de l'acide d'hydroxypivaline (HPN), le bisphénol A perhydraté, le trimethylolpropane et l'éther monoallylique de triméthylolpropane.

6. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyester a une masse molaire moyenne comprise entre 500 et 10 000, de préférence entre 700 et 5 000 et tout particulièrement entre 750 et 2 000; un indice d'acidité situé entre 10 et 250, de préférence entre 25 et 200 et tout particulièrement entre 50 et 180; et un indice OH compris entre 20 et 250, de préférence entre 30 et 200.

7. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque molécule de polyester porte au moins 2 groupes carboxyliques.

8. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est en outre transformé en une forme anhydre.

9. Microgel selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est transformé en une forme anhydre par déshydratation, par exemple par séchage par pulvérisation, par lyophilisation ou par évaporation, le cas échéant à pression réduite.

10. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est transformé en une phase organique liquide.

11. Microgel selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est transformé en une phase organique par distillation azéotropique, en particulier par distillation azéotropique continue.

12. Microgel selon la revendication 11, caractérisé en ce que la distillation azéotropique est réalisée avec un entraîneur en présence d'un ou plusieurs solvants ayant un point élevé d'ébullition, le cas échéant à pression réduite.

13. Microgel selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que l'agent entraîneur est l'acétate butylique, le xylène, le pentanol, l'hexanol, l'hexanol éthylique, l'acétate butylique, la cétone méthylisobutylique ou la cétone méthylamylique.

14. Microgel selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que le solvant ayant un point élevé d'ébullition est l'acétate glycol-butylique ou l'acétate diglycol-butylique.

15. Procédé de fabrication d'un microgel se présentant en phase aqueuse selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on polymérise en phase aqueuse un mélange monomère à base d'au moins un composé monofonctionnel éthylénique choisi parmi le groupe des composés vinyliques, des esters alkyliques de l'acide acrylique ou méthacrylique, des (méth)acrylates hydroxy-alkyliques et de l'acétate vinylique, et d'au moins un composé difonctionnel ou multifonctionnel éthylénique choisi parmi le groupe des diacrylates, triacrylates et/ou esters de l'acide (méth)acrylique des alcools polyfonctionnels, en présence d'un produit de polycondensation d'un acide polycarbonique, d'un acide polyhydroxycarbonique, d'un acide hydroxypolycarbonique et/ou d'un acide polyhydroxy-polycarbonique avec un polyol.

16. Procédé de fabrication d'un microgel présent dans des solvants organiques selon l'une des revendications 8 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- Fabrication d'un microgel se présentant en phase aqueuse selon la revendication 15,
- Distillation azéotropique avec un entraîneur, le cas échéant en présence d'un ou plusieurs solvants ayant un point élevé d'ébullition et à pression réduite,
- Réutilisation de l'entraîneur séparé et de l'eau.

17. Utilisation d'un microgel selon l'une des revendications 1 à 7 pour les compositions de revêtement aqueuses ou contenant des dissolvants.

18. Utilisation d'un microgel selon la revendication 17 pour les laques de base aqueuses ou contenant des dissolvants, les laques de base pour effets ou les laques transparentes dans l'industrie automobile.